Zur Kenntnis der Phenylamidoessigsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

von der philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und nebst den angefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 14. August 1891

von

ANDREAS KOSSEL

aus Stavenhagen.

Opponenten:

Cand. phil. Kayser.
Dr. phil. C. D. Harries.
Cand. arch. H. Krug.

BERLIN 1891.

Druck von Martin Oldenbourg, Adlerstrafse 5.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0116

Seinen lieben Eltern.

Amidosäuren finden sich natürlich gebildet im tierischen Organismus und in Pflanzen vor. Sie treten auf als wesentliche Spaltungsprodukte der Eiweifsstoffe, Albuminate, und kommt ihnen deshalb eine wichtige physiologische Bedeutung zu.

Beim Erhitzen von Eiweifsstoffen mit Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür nach der Methode von Hlasiwetz und Habermann[1]) sind erhalten worden: Glutaminsäure, Asparaginsäure, Leucin, Tyrosin, Phenylamidopropionsäure etc.

Ihr Vorkommen in den Keimlingen beruht nach Schulze und Babieri[2]) auf einer während der Keimung stattfindenden Eiweifszersetzung. Die ungekeimten Samen weisen keinerlei Amidosäure auf. Qualitativ sind die bei der Keimung auftretenden Produkte dieselben, wie bei der Zersetzung mittels chemischer Agentien. So finden sich in den Kürbiskeimlingen: Glutamin, Asparagin, Leucin und Tyrosin[2]). Die Lupinenkeimlinge liefern Asparaginsäure, Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure, Leucin, Tyrosin[3]).

Die verschiedenen Amidosäuren entstehen jedoch bei der Keimung in ganz anderem Mengenverhältnis, als bei der

---

1) Journ. für prakt. Chemie 7. 397.
2) Ebendaselbst 20. 416. 3) Ebendaselbst 27. 337.

Spaltung der Eiweifsstoffe durch Salzsäure. In den Kürbiskeimlingen tritt das Glutamin im Vergleich zu den übrigen Eiweifszersetzungsprodukten in sehr bedeutender Menge auf; bei der Spaltung durch Säure liefert das Eiweifs des Kürbissamen neben Tyrosin eine grofse Menge Leucin, aber nur eine relativ geringe Menge Glutaminsäure. Die Lupinen weisen eine analoge Erscheinung auf. Ritthausen erhielt bei der Zersetzung ihrer Eiweifssubstanz neben ansehnlichen Mengen von Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure nur 2 % Asparaginsäure, während E. Schulze und Umlauft[1]) aus den Keimlingen zum gröfsten Teil Asparaginsäure erhielten. Nach Schulze[2]) sind diese Erscheinungen dadurch zu erklären, dafs in den lebensfähigen Pflanzenzellen eine, vielleicht mit der Atmung in Zusammenhang stehende, abwechselnde Zertrümmerung und Neubildung von Eiweifsmolekülen stattfinden. Für die Neubildung hat die Pflanze offenbar nicht ein Gemenge der verschiedenen Eiweifszersetzungsprodukte nötig, sondern es genügt ihr eins derselben, und ist es nun möglich, dafs die verschiedenen beim Eiweifszerfall neben einander stehenden, stickstoffhaltigen Produkte durch die Eiweifsbildung in ganz ungleichem Mafse verbraucht werden, und dafs nur diejenigen, welche der Regeneration zu Eiweifs länger widerstehen, sich in gröfserem Mafse ansammeln. Das Asparagin ist das in Keimlingen am häufigsten auftretende Eiweifszersetzungsprodukt. Es bildet sich in grofser Menge bei der Keimung der Papilionaceen z. B. in den

---

[1]) Landw. Jahrb. 5. 821.

[2]) Journ. für prakt. Chemie 20. 416. Vierteljahrsschrift der Naturf.-Ges. in Zürich 23. 366. Bot. Zeitung 1879. 210.

Bohnen-, Erbsen-, Wicken-, Lupinenkeimlingen[1]). Aus den Lupinen ist es zuerst von Beyer abgeschieden worden. Es findet sich ferner in den Blattknospen vieler Holzgewächse[2]) in der Birke, Rosskastanie, in der Platane[3]). Glutamin findet sich in den Runkelrüben[4]), in der Zuckerrübe[5]), in den Wickenkeimlingen[6]).

Amidovaleriansäure ist schon früher von Gorup-Besanez aus dem Inhalt der Pankreasdrüsen der Ochsen abgeschieden worden[7]), ferner findet sie sich auch nach Schützenberger[8]) unter den Produkten die bei der Zersetzung des Albumins durch Barytwasser entstehen. Amidosäuren bilden sich ferner bei der Zersetzung der Albuminoiden, der sogenannten Leimsubstanzen. Diese bilden die Knochenknorpel, Sehnen, das Bindegewebe, die Haut, die Fischblase. Im Harn der Pflanzenfresser kommt ein Abkömmling des Glycocolls, die Hippursäure vor. Nach Chittenden[9]) findet sich Glycocoll im Muskelgewebe der eßbaren Muschel: Pecten irradians, ferner ist es ein Zersetzungsprodukt der in der Galle enthaltenen Glycocholsäure[10]).

Die wichtigsten, allgemeinen Bildungsmethoden der Amidosäuren sind folgende:

---

[1]) Pfeffer, Jahrb. für wissenschaftl. Botanik 8. 530. Sachse, Landwirtsch. Versuchsstat. 16. 61; 17. 88.

[2]) Borodin, Bot. Zeit. 1878 202.

[3]) Schulze und Barbieri, Ber. d. deutschen chem. Ges. 15. 955a.

[4]) Schulze und Bosshard, ibid. 16. 312.

[5]) ibid. 18. 390a. [6]) v. Gorup-Besanez, ibid. 10, 780.

[7]) Ann. chem. pharm. 98. 1. [8]) Ann. chim. phys. 16. 283.

[9]) Ann. chem. pharm. 176. 266. [10]) Strecker, ibid. 67. 1.

1. Umwandlung der Monohalogenfettsäuren, durch Erhitzen mit Ammoniak[1]:

$$CH_2\,Cl\,COOH + 2\,NH_3 = NH_4\,Cl + CH_2\,NH_2\,COOH\,.$$

Die Reaktion geht leicht weiter unter Bildung von Diglycolamidsäure $NH\,CH_2\,COO\,H)_2$ und Triglycolamidsäure

$$N\,(CH_2\,COOH)_3\ ^2).$$

2. Reduktion der Nitro- und Isonitrososäuren mittels nascierendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure):

$$CH_2(NO_2)\,CH_2\,COOH + 3\,H_2 = 2\,H_2\,O + CH_2(NH_2)\,CH_2\,COOH\,.$$

3. Umwandlung der Cyanfettsäuren mittels nascierendem Wasserstoff oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure:

$$CN\cdot COOH + 2\,H_2 = CH_2\,NH_2\,COOH\,.$$

4. Synthetisch können die Amidosäuren aus den Aldehydammoniaken beim Erhitzen mit Cyanwasserstoff und Salzsäure gewonnen werden. Es entstehen zunächst Amidonitrile:

$$CH_3\,CH\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown OH\end{matrix} + CNH = CH_3\,CH\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown CN\end{matrix} + H_2\,O$$

aus denen dann beim Kochen mit Salzsäure die Amidosäuren gebildet werden.

Auf diesem Wege stellte Strecker das Alanin dar[3]). Vorteilhafter geht man nach Tiemann[4]) von den Aldehyd-

---

[1]) Perkin und Duppa, Ann. chem. pharm. 108. 106.
[2]) Heintz, ibid. 122, 257; 136, 213.
[3]) Strecker, ibid. 75. 27.
[4]) Ber. der deutschen chem. Ges. 13. 383.

cyanhydrinen aus, führt dieselben mittels alkoholischen Ammoniaks in äquivalenter Menge in die Amidcyanide über:

$$CH_3\,CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix} + NH_3 = H_2O + CH_3\,CH\begin{matrix}CN\\NH_2\end{matrix}$$

und verseift dann mit Salzsäure. Die Strecker'sche Reaktion in dieser Abänderung liefert bedeutend bessere Ausbeuten, und können nach diesem Verfahren die Aldehyde der aromatischen Reihe, wie auch die Ketone in Amidosäuren übergeführt werden. Die Amidosäuren sind, da sie eine Amid- und Carboxylgruppe enthalten, zugleich Basen und Säuren; sie besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, mit Säuren, Basen, wie auch mit den Salzen der stärkeren Säuren Verbindungen einzugehen. Sie sind neutral reagierende Körper. Die Constitution des Betaïns, welches als Trimethylglycocoll anzusehen ist[1]):

$$CH_3\,CH\begin{matrix}N(CH_3)_3\\COO\end{matrix}$$

macht es wahrscheinlich, dafs in den Amidosäuren Carboxyl- und Amidgruppe zu einem ammonsalzartigen Körper zusammengetreten sind, und würde demnach ihre Constitution durch eine der beiden folgenden Formeln ausgedrückt werden:

1. $$\begin{matrix}CH_2\cdot NH_3\\|\\CO\cdot O\end{matrix}$$

2. $$\begin{matrix}CH_2\cdot NH_3 - O\cdot CO\\|\qquad\qquad\quad|\\CO\,O \text{ —— } NH_3\cdot CH_2\,.\end{matrix}$$

---

[1]) Scheibler und Liebreich, Ber. der deutschen chem. Ges. 3. 155 und 3. 161.

Die zweite Formel enthält zwei Molecüle Amidosäure und ist die wahrscheinlichste, da die Amidoessigsäure zwei Salze mit Chlorwasserstoff bildet:

1. $CH_2 \cdot NH_3 Cl$
   |
   $COOH$

2. $CH_2 NH_3 — O\,CO$
   | |
   $COOH \qquad CH_2 NH_3 Cl$.

Das Glycocoll, welches man gewöhnlich als das Prototyp aller Amidosäuren hinstellt, wurde zuerst von Braconnot im Jahre 1820 unter den Produkten erhalten, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Leim entstehen, und wegen seines süfslichen Geschmacks Leimzucker genannt[1]). Später fand Dessaignes, dafs dieser Körper auch als Spaltungsprodukt der Hippursäure auftritt[2]). Seine chemische Structur stellten dieser[3]) und die folgenden Forscher richtig fest: Laurent[4]), Mulder[5]), Horsford[6]), Heintz[7]).

In neuerer Zeit hat dann Curtius diese Untersuchungen wieder aufgenommen und zum Abschlufs geführt[8]).

Das Glycocoll reagiert neutral; trotzdem ist in ihm der basische Charakter stärker vorwiegend als der saure. Es vereinigt sich leicht mit Säuren, mit den Oxyden der Schwermetalle, wie auch mit Salzen der stärkeren Säuren. Mit Alkalien, alkalischen Erden, ebenso mit Thallium geht das

---

[1]) Ann. chim. phys. 13. 114. [2]) Ann. chem. pharm. 58. 322.
[3]) ibid. [4]) Compt. rend. 22. 789.
[5]) Journ. für prakt. Chemie 38. 294. A. F.
[6]) Ann. chem. pharm. 60. 1. [7]) ibid. 145. 214.
[8]) Journ. für prakt. Chemie 26. 158; 37. 165.

Glycocoll keinerlei Verbindung ein. Ja, selbst das Zinksalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in seine Componenten. Die bis jetzt bekannt gewordenen, hierhin gehörigen Salze des Glycocolls enthalten fast ausnahmslos solche Metalle, welche zugleich fähig sind, Wasserstoffatome des Ammoniaks zu ersetzen. Es ist deshalb anzunehmen, dafs diese Metalle im Glycocoll nicht Hydroxyl- sondern Amidwasserstoff vertreten, und dafs die dadurch entstehenden Körper nach Art der Metallamine constituiert sind. Diese Auffassung ist nach Curtius[1]) für eine einfache Erklärung der Synthese der Hippursäure (der Hippursäure) aus einem amidoessigsaurem Salz und Chlorbenzoyl von grofser Bedeutung, da man im entgegengesetzten Falle eine Umlagerung des Benzoësäureradikals anzunehmen gezwungen wäre. Die Constitution der von demselben Forscher dargestellten Hippurylamidoessigsäure erklärt sich mit obiger Annahme in Bezug auf die Constitution der amidoessigsauren Salze gleichfalls einfach:

$$CH_2\begin{cases}NHAg\\COOH\end{cases} + Cl\,CO\,C_6H_5 = CH_2\begin{cases}NH\,CO\,C_6H_5\\COOH\end{cases}$$

(Hippursäure).

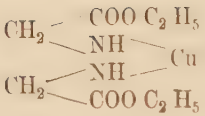
$$2\,CH_2\begin{cases}NHAg\\COOH\end{cases} + 2\,Cl\,CO\,C_6H_5 = CH_2\begin{cases}NH\,CO\,CH_2\,NH\,CO\,C_6H_5\\COOH\end{cases}$$

(Hippurylamidoessigsäure) $+ C_6H_5COOH$.

Ein weiterer Beleg für diese Annahme liegt darin, dafs Glycocollester mit Schwermetallen Verbindungen eingeht[2]):

---

1) Journ. für prakt. Chemie 26. 164.
2) Curtius und Goebel, ibid. 37. 161.



Den ersten Versuch, Glycocoll zu esterificieren, hat von Schilling gemacht[1]). Er erhielt durch Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll jodwasserstoffsauren Glycocollester; es ist diesem Forscher nicht gelungen, mittels Silberoxyd hieraus den Ester in Freiheit zu setzen. Kraut und Hartmann haben dann diesen Versuch wiederholt[2]). Bei Anwendung von Glycocollsilber und Jodäthyl verlief die Reaktion in der Weise, dafs der Wasserstoff der Carboxylgruppe und der der Amidgruppe gleichzeitig esterificiert wurden unter Bildung von Jodtriäthylglycinäthylester und Diäthylglycinäthylester.

Curtius hat dann diese Untersuchungen von Neuem aufgenommen. Es gelang ihm, in der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf freies Glycocoll eine sehr bequeme und ergiebige Darstellung von Acetylglycin aufzufinden; hieraus erhielt er durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure den Acetursäureester[3]) Derselbe giebt beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung salzsauren Glycinäther, welchen schon Kraut durch Behandeln des jodwasserstoffsauren Glycinäther mit Chlorsilber erhalten hatte. Weitere Versuche Glycocoll mit Salzsäure und Alkohol zu esterificieren ergaben, dafs man nur salzsaures Glycocoll in Alkohol zu suspendieren und trockenes Salzsäuregas einzuleiten braucht, um salzsauren

---

[1]) Ann. chem. pharm. 127. 97. [2]) ibid. 133. 100 ff.
[3]) Ber. der deutschen chem. Ges. 17. 1664.

Glycocollester, je nach der Natur des angewandten Alkohols, in berechneter Menge zu erhalten[1]).

Aus salzsaurem Glycinester erhielt Curtius durch Einwirkung von Silberoxyd den freien Ester. Diese Zerlegung gelingt am besten, wenn man die Gegenwart von Wasser thunlichst vermeidet. Man suspendiert die salzsauren Glycinester und Silberoxyd in äquivalenten Mengen in reinem, wasserfreien Äther und schüttelt bis zur Beendigung der Reaktion[2]). Die freien Ester bilden wasserklare, stark basische Flüssigkeiten von eigentümlich animartigem Geruch. Sie zerfallen leicht. Im zugeschmolzenen Rohr sich selbst überlassen, verwandeln sie sich bald in eine krystallinische Masse, die Biuretreaction zeigt. Der Körper ist nicht weiter aufgeklärt. Mit Wasser bilden die Ester unter Alkoholabspaltung innere Anhydride:

$$2\,CH_2\begin{matrix}NH_2\\COOC_2H_5\end{matrix} - 2\,C_2H_5OH = CH_2\begin{matrix}NH-CO\\CO-NH\end{matrix}CH_2\,.$$

Beim Überdestillieren der Ester unter verminderten Druck bildet sich ein drittes Zersetzungsprodukt, welches sich zum Teil am obern Ende des Siedekolbens in feinen Krystallnadeln ansetzt, zum Teil den rötlich gefärbten festen Rückstand bildet. Curtius giebt ihm die Formel: $C_9H_{13}N_5O_4$.

Von Amidosäureesterchlorhydraten wurden ferner dargestellt: Asparaginsäureesterchlorhydrat, Amidopropionsäureesterchlorhydrat[3]).

Aus den Chlorhydraten der Amidosäureester erhielt

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie 37. 156. [2]) ibid. 37. 165.
[3]) Curtius und Franz Koch, ibid. 38. 472.

Curtius durch Einwirkung von Kaliumnitrit bei Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels (überschüssige Säure) diazotierte Fettsäureester nach der Gleichung:

$$CH_2\,NH_2\,HCl\,COO\,C_2\,H_5 + KNO_2$$
$$= KCl + 2\,H_2\,O + \underset{\underset{N = N}{/\quad\backslash}}{CH}\,COO\,C_2\,H_5\,.$$

Es unterscheiden sich diese Diazokörper von denen der aromatischen Reihe im wesentlichen dadurch, dafs sie die Gruppen (N 2) mit ihren zwei freien Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden halten.

Von Diazofettsäureestern wurden genau untersucht die Diazoverbindung des Glycins und die der Asparaginsäure. Analoge Versuche mit Amidopropionsäure führten zu Zersetzungsprodukten [1]).

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Tiemann unternommen. Sie soll zur Charakterisierung der Phenylamidoessigsäure beitragen, sie behandelt ihre Esterificierung, sowie einige aus den Estern gebildeten Derivate.

---

[1]) Curtius, Journ. für prakt. Chemie 38. 396ff. und 472ff.; 39. 27 und 107.

Experimenteller Teil.

Phenylamidoessigsäure.

$$C_6H_5\,CH\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}.$$

Die Darstellung der Phenylamidoessigsäure wurde nach der von Tiemann[1]) angegebenen Methode ausgeführt. Der Vollständigkeit halber führe ich dieselbe an.

500 Gramm frisch dargestelltes Benzaldehydcyanhydrin wurden mit der berechneten Menge absoluten alkoholischen Ammoniaks zusammengebracht. Die Mischung wurde zunächst in der Kälte längere Zeit sich selbst überlassen und darauf nach vier Stunden bei 70° C. digeriert. Ein längeres Digerieren ist nicht anzuraten, da durch dasselbe in Folge starker Schmierenbildung die Ausbeute bedeutend beeinträchtigt wird. Das so erhaltene Phenylamidoessigsäurenitril wurde zur Verseifung einige Stunden der Einwirkung rauchender concentrierter Salzsäure von spec. Gewicht 1,19 in der Kälte überlassen, das Nitril nimmt zunächst hierbei ein Molekül Wasser auf, und wird, wenn die Reaktion glatt verlaufen ist, die ganze Flüssigkeit krystallinisch fest.

---

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. 13. 383; 14. 1969.

Das erhaltene Produkt wurde zur weiteren Verseifung mit verdünnter Salzsäure eine Stunde am Rückflufskühler erhitzt, der Alkohol abdestilliert, und unter zeitweiligem Hinzufügen von neuen Mengen verdünnter Salzsäure die Flüssigkeit nochmals sechs bis acht Stunden erhitzt, bis sie auf Zusatz von kaltem Wasser oder beim Erkalten keine starke Trübung mehr lieferte. Man läfst erkalten, filtriert von der gebildeten roten Schmiere ab und dampft ein, neutralisiert mit starkem Ammoniak. Die frei werdende Säure fällt nun aus und wird durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Wasser von anhaftendem Ammoniumchlorid befreit. Durch nochmaliges Lösen der Säure in Ammoniak und Ausfällen mittels Essigsäure unter Zusatz von Alkohol erhält man die Säure in chemisch reinem Zustande. Sie sublimiert bei 265° C., ohne zu schmelzen.

Die Ausbeuten betrugen im günstigsten Falle bis zu 40 % des angewandten Benzaldehydcyanhydrins.

Die Analyse ergab:

0,1556 gr gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,3617 gr Kohlensäure und 0,0856 gr Wasser entsprechend 0,09865 gr Kohlenstoff und 0,0095 gr Wasserstoff.

0,2807 gr Substanz gaben bei 23° C und 766,25 mm Barometerstand 23,05 qbccm Stickstoff.

	Berechnet für:		Gefunden:	
C_8	= 96	63,57	63,40	
H_9	= 9	5,96	6,10	
N	= 14	9,27		9,39
O_2	= 32	21,20		
	151	100,00		

Die Phenylamidoessigsäure verbindet sich direkt mit starken Säuren und Basen zu Salzen.

Verbindungen mit weniger starken Säuren und Basen entstehen nicht direkt, dieselben werden durch Umsetzung des betreffenden schwefelsauren Salzes mit phenylamidoessigsaurem Kalium erhalten; respektive durch Umsetzung der salzsauren Phenylamidoessigsäure mit dem Kaliumsalz der betreffenden Säure.

Darstellung von Chlorhydraten der Ester der Phenylamidoessigsäure.

100 gr reine Phenylamidoessigsäure wurden in etwa einem halben Liter absoluten Alkohol suspendiert, und in die Mischung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Unter ziemlich starker Wärmeentwicklung geht die Phenylamidoessigsäure in Lösung und esterificiert sich allmählich vollständig. Beim Erkalten, respective nach dem Eindampfen erstarrt die alkoholische Lösung zu einer festen Krystallmasse. Dieselbe wird mit möglichst wenig absoluten Alkohol gewaschen, auf Tontellern an der Luft getrocknet, und schliefslich auf dem Wasserbade in einer geräumigen Schale unter häufigem Umrühren von jeder Spur anhaftender Salzsäure befreit. Die Mutterlaugen erstarren nach dem Eindampfen von Neuem und vervollständigen die Ausbeute an salzsaurem Phenylamidoessigsäureester der Art, dafs dieselbe nahezu der theoretischen Menge entspricht. Dargestellt wurden auf diesem Wege der Methyl-, Äthyl-, Amyl- und

Allylester. Bei letzterem wurde die Reaktion durch Erwärmen unterstützt.

Die salzsauren Ester besitzen ein bedeutendes Krystallisationsvermögen und zeigen einen scharfen Schmelzpunkt.

I. Phenylamidoessigsäuremethylesterchlorhydrat.

$C_6 H_5 CH NH_2 HCl COO CH_3$.

Der Körper krystallisiert in Warzen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 224°. Er ist in Wasser, Alkohol, Benzol leicht löslich, unlöslich in Äther.

Die Analyse ergab:

0,1338 gr gaben in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt 0,0958 gr. Silberchlorid entsprechend 0,0237 gr Chlor.

0,2112 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4136 gr (CO_2) Kohlensäure und 0,1172 gr Wasser, entsprechend 0,1128 gr Kohlenstoff und 0,01302 Wasserstoff.

0,1272 gr Substanz lieferte bei 750,5 mm Barometerstand und 23° C. 8,2 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für:		Gefunden:	
C_9	= 108	53,59	53,41	
H_{12}	= 12	5,95	6,16	
N_1	= 14	6,95		7,17
Cl	= 35,5	17,62	17,71	
O_2	= 32	15,89		
	201,5	100,00.		

II. Phenylamidoessigsäureäthylesterchlorhydrat.

$C_6 H_5 CH NH_2 HCl COO C_2 H_5$.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, die bei 197° schmelzen. Er ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, ferner löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

Die Analyse ergab:

0,2724 gr Substanz lieferte mit Bleichromat verbrannt 0,5561 gr Kohlensäure und 0,1648 gr Wasser, entsprechend 0,1517 gr Kohlenstoff und 0,0184 gr Wasserstoff.

0,2876 gr Substanz gab bei 747 mm Barometerstand und 22,5° C. 16,3 cbcm Stickstoff.

0,3303 gr Substanz lieferte in Wasser gelöst und mit Silbernitrat ausgefällt 0,2178 gr Silberchlorid, entsprechend 0,0539 gr Chlor.

	Berechnet für:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{10}	= 120	55,68	55,68		
H_{14}	= 14	6,5	6,7		
N	= 14	6,5		6,35	
Cl	= 35,5	16,47			16,32
O_2	= 32	14,85			
	215,5	100,00 .			

III. Phenylamidoessigsäureallylesterchlorhydrat.

$C_6 H_5 CH NH_2 HCl COO C_3 H_5$.

Die Bildung des Allylesters geht schwieriger und langsamer von Statten, und wurde die Reaktion durch Erhitzen

des Allylalkohols bis zur Siedetemperatur unterstützt. Aus alkoholischer Lösung fiel der Körper auf Zusatz von Äther chemisch rein aus.

Die Substanz färbt sich beim Erhitzen auf 160° schwach gelblich, wird bei 220° bräunlich und schmilzt bei 236° unter Zersetzung.

Sie löst sich leicht in heifsem Alkohol, aus dem sie beim Erkalten auskrystallisiert, ist weniger leicht löslich in Wasser. Benzol, unlöslich in Äther.

Von diesem Körper, wie von dem nachfolgenden salzsauren Amylester, wurde nur eine Chlorbestimmung gemacht. Ein weiterer, direkter Beleg für die angegebene Zusammensetzung liegt darin, dafs diese Chlorhydrate analog denen des Methyl- und Äthylesters bei ihrer Zersetzung mittels Silberoxyd die freien Ester liefern.

Die Analyse ergab:

0,1940 gr Substanz lieferte in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt 0,1212 gr Silberchlorid entsprechend 0,0300 gr Chlor.

Berechnet für $C_{11}H_{14}NO_2Cl$:		Gefunden:
Cl = 35,5	15,60	15,46 .

IV. Phenylamidoessigsäureamylesterchlorhydrat.

$$C_6H_5CH\,NH_2\,HCl\,COO\,C_5H_{11}\ .$$

Der Körper krystallisiert aus heifser alkoholischer Lösung in weifsen Nadeln aus, die bei 152—154° schmelzen.

Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, weniger in Ligroïn, unlöslich in Äther.

Die Analyse ergab:

0,2100 gr Substanz lieferte in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt 0,1117 gr Silberchlorid, entsprechend 0,0277 gr Chlor.

Berechnet für $C_{13}H_{20}NO_2Cl$:	Gefunden:
$Cl_1 = 35,5$ 13,70	13,20

Darstellung der freien Phenylamidoessigsäureester durch Zersetzung der Chlorhydrate mittelst Basen.

In einem Scheidetrichter werden 25 gr reinen salzsauren Esters in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, hierüber Äther geschichtet und nun allmählich unter fortwährendem Schütteln die entsprechende Menge einer concentrierten Lösung von Kalilauge zugegeben. Es scheiden sich auf Zusatz von Kaliumhydrat fortwährend Öltropfen ab, die mit Leichtigkeit vom Äther aufgenommen werden. Nach beendeter Einwirkung wird die ätherische Lösung abgehoben, die Flüssigkeit zur Extrahierung der letzten Mengen freien Esters noch dreimal mit wenig Äther ausgewaschen, die vereinigten ätherischen Lösungen durch Schütteln mit Bariumoxyd gröfstenteils vom Wasser befreit. Man filtriert und trocknet einige Tage über Bariumoxyd. Ätzkali eignet sich hierzu nicht, da es auf den freien Ester verseifend einwirkt. Es ist deshalb bei der Zersetzung des Chlorhydrates jeder Überschufs von Kalilauge sorgfältig zu vermeiden. Die Ausbeuten werden durch die Gegenwart des Wassers, welches mit dem

freien Ester namentlich in statu nascendi sehr schnell in Reaktion tritt, nicht unbeträchtlich beeinflufst, auch schon dadurch, dafs die Ester in Wasser ziemlich löslich sind. Zur Erlangung guter Ausbeuten wendet man deshalb besser unter Vermeidung der Gegenwart von Wasser trocknes Silberoxyd an, welches mit dem salzsauren Ester zusammen in trocknem, reinen Äther suspendiert wird. Nach längerem Schütteln beginnt die Abscheidung von Chlorsilber und geht dann die Einwirkung bei weiterem Schütteln ziemlich rasch von Statten.

Die vom Chlorsilber abfiltrierte ätherische Lösung wird, da nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5\,CH\,NH_2\,HCl\,COO\,R + Ag_2O = C_6H_5\,CH\,NH_2\,COO\,R + H_2O + 2\,AgCl,$$

ein Molekül Wasser entsteht, einige Tage über Bariumoxyd getrocknet. Nun wird vorsichtig filtriert, und die Lösung durch Abdestillieren vom Äther befreit.

Zwecks Reinigung werden die Ester der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Der Äthylester geht schon bei gewöhnlichem Druck unter nur geringer Zersetzung über, der Methyl- und Amylester zersetzen sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck vollständig, während im Vacuum die gröfste Menge unzersetzt überdestilliert. Nach dem Verdunsten der letzten Spuren des Lösungsmittels steigt die Temperatur rasch, und bleibt bis zum Schlufs constant.

Als Rückstand bleibt eine rötlich gefärbte Masse, gleichfalls setzten sich im oberen Teile des Siedekolbens eine kleine Menge weifser Krystallnadeln ab (hierüber siehe später).

Die Ester besitzen sämtlich einen eigenartigen, den Aminen ähnlichen Geruch, sind stark basische, wasserhelle

Flüssigkeiten von grofser Unbeständigkeit und starker Reaktionsfähigkeit, sind mischbar mit Äther, Alkohol, weniger löslich in Wasser, und lassen sich nur mit reinem Äther stark verdünnt längere Zeit aufbewahren. Beim Stehenlassen für sich an der Luft oder in geschlossenen Gefäfsen bilden sie sich bald um unter Abscheidung weifser Krystallnadeln (siehe später).

I. Phenylamidoessigsäuremethylester.

$$C_6 H_5 CH NH_2 COO CH_3 .$$

Diese Substanz wurde als schwach gelblich gefärbtes Öl erhalten, welche nach 24stündigem Stehen im Vacuum zu einer krystallinischen Masse erstarrt war. In Ligroïn gelöst, schied sie sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in feinen, langen, prachtvollen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 32°. Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, weniger leicht in Ligroïn und Wasser.

Sie läfst sich unter vermindertem Druck überdestillieren. Geboten ist hierbei ein möglichst rasches Erhitzen. Über das hierbei partiell auftretende Zersetzungsprodukt siehe später.

Die Kohlen-Wasserstoffbestimmung wurde mit dem frisch überdestillierten Öl vorgenommen, die Stickstoffbestimmung mit dem krystallinisch gewordenen Körper nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroïn.

Die Analyse ergab:

0,1804 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferte 0,4316 gr Kohlensäure und 0,1118 gr Wasser, entsprechend 0,1177 gr Kohlenstoff und 0,0124 gr Wasserstoff.

0,1328 gr Substanz lieferte bei 757 mm Barometerstand und 20° C. 10,0 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für		Gefunden:	
			1.	2.
C_9	= 108	65,45	65,24	
H_{11}	= 11	6,67	6,87	
N_1	= 14	8,48		8,79
O_2	= 32	19,40		
	165	100,00 .		

In kaltes Wasser gegossen hatte sich der Methylester nach 24stündigem Stehen vollständig umgesetzt unter Zurückbildung von Phenylamidoessigsäure und Methylalkohol.

II. Phenylamidoessigsäureäthylester.

$C_6 H_5 CH NH_2 COO C_2 H_5$.

Dieser Körper ist ein bei 257° C. unter geringer Zersetzung siedendes Öl. Er ist etwas beständiger als der Methylester. Mit kaltem Wasser gemischt, beginnt die Umsetzung zu Phenylamidoessigsäure erst nach mehrtägigem Stehen. Der freie Ester begann nach achttägigem Stehen kleine weiße Krystalle abzusetzen, doch selbst nach dreimonatlangem Stehen war nur ein kleiner Teil fest geworden.

Die Analyse des Öles ergab:

0,1246 gr Substanz lieferte mit Kupferoxyd verbrannt 0,3058 gr Kohlensäure und 0,0864 gr Wasser, entsprechend 0,0834 gr Kohlenstoff und 0,0096 gr Wasserstoff.

0,1539 gr Substanz lieferte bei 756,5 mm Barometerstand und 20,5° C. 10,35 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{10} =	120	67,04	66,93	
H_{13} =	13	7,26	7,71	
N =	14	7,82		7,67
O_2 =	32	17,88		
	179	100,00 .		

III. Phenylamidoessigsäureamylester

$C_6 H_5 CH NH_2 COO C_5 H_{11}$

konnte ebenfalls nur unter vermindertem Druck überdestilliert werden unter teilweiser, den anderen Estern analoger Zersetzung. Im übrigen ist er bedeutend beständiger; er bildet ein schweres, wasserklares Öl. Mit Wasser tritt er selbst beim Kochen nicht in Reaktion. Im zugeschmolzenen Rohre aufbewahrt, hatte er nach dreimonatlangem Stehen nur Spuren eines Zersetzungsproduktes gebildet.

Die Analyse ergab:

0,1675 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferte bei 760.4 mm Barometerstand und 20° C. 9,6 cbcm Stickstoff.

0,1856 gr Substanz lieferte 0,4778 gr Kohlensäure und 0.1495 gr Wasser, entsprechend 0,1303 gr Kohlenstoff und 0,0166 gr Wasserstoff.

	Berechnet für $C_{13}H_{19}NO_2$:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{13} =	156	70.56		70,22
H_{19} =	19	8,60		8,93
N =	14	6,33	6,59	
O_2 =	32	14,51		
	221	100,00 .		

IV. Der salzsaure Phenylamidoessigsäureallylester gab gleichfalls bei seiner Zersetzung ein wasserklares Öl, dessen chemische Eigenschaften denen der übrigen Ester analog ist. Analysen wurden mit denselben nicht vorgenommen.

Die freien Phenylamidoessigsäureester geben mit verdünnten Säuren Salze, so wurde aus dem Äthylester durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure das salzsaure Salz chemisch rein regeneriert; es zeigte, ohne umkrystallisiert zu werden, den Schmelzpunkt 197° C.

Concentrierte Säuren zerstören die Ester; die Zersetzungsprodukte wurden nicht weiter untersucht.

Basen wirken auf die Ester verseifend ein, und zwar um so schneller, je stärker die angewandte Base war.

Über den Zerfall der freien Phenylamidoessigsäureester.

Erhitzt man Phenylamidoessigsäuremethylester längere Zeit im Schwefelsäurebade auf 160° C., so beginnt die Flüssigkeit plötzlich ruhig zu sieden, es scheidet sich unter Abspaltung von Methylalkohol, ein fester krystallinischer, wenig rötlich gefärbter Körper aus. In geringerer Menge wurde derselbe stets beim Übersieden der Ester erhalten, teils als Rückstand, teils hatte sich derselbe am oberen Ende des Siedekolbens in Form weifser Krystallnadeln angesetzt. Der Äthylester auf gleiche Weise erhitzt, lieferte denselben Körper. Das rötlich gefärbte Produkt wurde sorgfältig mit

Äther gewaschen zur Entfernung der letzten Spuren noch unzersetzt gebliebenen Esters. Der Rückstand war ein schneeweifser, analysenreiner Körper von Schmelzpunkt 274° C. Schon vorher beginnt derselbe sich langsam zu bräunen, und zersetzt sich beim Schmelzen vollständig.

Die Analyse führte auf die Formel: $C_8 H_7 NO_2$. Es findet Austritt von Alkohol statt nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 CH\begin{matrix}NH_2\\COO\,CH_3\end{matrix} = \left(C_6 H_5 CH\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right) + CH_3 OH \ .$$

Die Molekulargröfse des Körper konnte leider nicht bestimmt werden, einerseits weil er von leicht erstarrenden Lösungsmitteln wie Wasser, Benzol, Eisessig, nicht aufgenommen wurde, andererseits beginnt er schon unter seinem Schmelzpunkt sich zu zersetzen. Ich bezeichne die Substanz als Phenylamidoessigsäureanhydrid.

Curtius hat durch Einwirkung von Wasser auf Glycocollester in der Kälte Glycinanhydrid erhalten[1]). Nach seinen neuesten Untersuchungen über diesen Körper hat dieses Anhydrid die Formel:

$$CH_2\begin{matrix}CO-NH\\NH-CO\end{matrix}CH_2 \ .$$

Dem entsprechend würde dem Phenylamidoessigsäureanhydrid folgende Constitution zukommen:

$$C_6 H_5 CH\begin{matrix}NH-CO\\CO-NH\end{matrix}CH\,C_6 H_5 \ .$$

Die Analyse ergab:

0,3050 gr Substanz lieferte mit Kupferoxyd verbrannt

[1]) Journ. für prakt. Chemie 37. 9. 173. N. F.

0,8072 gr Kohlensäure und 0,1478 gr Wasser, entsprechend 0,2201 gr Kohlenstoff und 0,0164 gr Wasserstoff.

0,1544 gr Substanz gab bei 760,5 mm Barometerstand und 14,5° C. 14,1 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			1.	2.
$C_8 = 96$		72,18	72,16	
$H_7 = 7$		5,26	5,37	
$N = 14$		10,52		10,77
$O = 16$		12,04		
133		100,00 .		

Der Körper ist in allen bekannteren Lösungsmitteln nur spurenweise löslich.

Wie schon erwähnt, hatte sich beim Stehenlassen des freien Phenylamidoessigsäureäthylesters gleichfalls ein Zersetzungsprodukt gebildet. Aus Mangel an Substanz konnte dasselbe jedoch leider nicht näher untersucht werden.

Die weifse, krystallinische Masse ergab nach dem Auswaschen mit Äther keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Während ein Teil bei 220° C. schmolz, war der Rest bei 275° C. noch nicht flüssig geworden.

Derivate des Phenylamidoessigsäureäthylesters.

Die Einwirkung der folgenden chemischen Agentien auf Phenylamidoessigsäure wurde untersucht:

Die Einwirkung von

1. Kaliumcyanat.
2. Benzoylchlorid.

3. Phenylsenföl.
4. Carbanil.
5. Chlorameisensäureäthylester.
6. Salpetriger Säure.

Einwirkung von Kaliumcyanat auf das Chlorhydrat des Phenylamidoessigäthylesters.

Phenyluramidoessigsäureäthylester.

$$C_6H_5CH\begin{cases}NH\,CO\,NH_2\\COO\,C_2H_5\end{cases}.$$

Bringt man eine concentrierte wässrige Lösung von salzsaurem Phenylamidoessigsäureäthylester mit einer entsprechenden Menge Kaliumcyanat zusammen, so fällt nach kurzer Zeit eine weifse, krystallinische Masse aus vom Schmelzpunkt 139° C.

Dieselbe ist leicht löslich in Äther, Alkohol, löslich in heifsem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser.

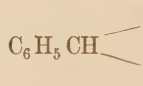
Die Analyse ergab:

0,2254 gr Substanz lieferte mit Kupferoxyd verbrannt bei 758,1 mm Barometerstand und 26° C. 26 cbcm Stickstoff.

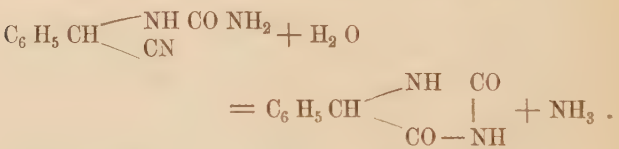
0,5200 gr lieferte 1,1378 gr Kohlensäure und 0,3000 gr Wasser, entsprechend 0,3103 gr Kohlenstoff und 0,0333 gr Wasserstoff.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{11} =	132	59,46	59,67	
H_{14} =	14	6,3	6,41	
N_2 =	28	12,61		12,90
O_3 =	48	21,63		
	222	100,00.		

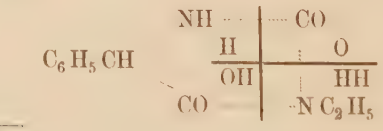
Der Phenyluramidoessigsäureäthylester wurde mit wässerigem Ammoniak im eingeschlossenen Rohr digeriert. Schon bei mäfsiger Erwärmung auf dem Wasserbade ging derselbe in Lösung. Aus dieser Lösung krystallisierte beim Stehen an der Luft unter Verdunsten des Ammoniaks ein schneeweifser Körper aus vom Schmelzpunkt 178°. Derselbe entsteht auch, wenn man statt Ammoniak Kalilauge verwendet, oder bei mehrstündigen Kochen des Esters mit Wasser. Er ist das von Pinner dargestellte α-Phenylhydantoïn:



Pinner erhielt diesen Körper durch Verseifen des Phenylacetonitrilharnstoff mittels verdünnter Salzsäure:



In seinen Untersuchungen über Hydantoïne hat Pinner die Constitution des α-Phenylhydantoïn aufgeklärt, indem er den Äthylester desselben mit Barytwasser zersetzte. Es entstanden hierbei Bariumcarbonat, Äthylamin und Phenylamidoessigsäure:



[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. 20b. 2351 und 21b. 2322.

In der Entstehung des Körpers aus Phenyluramidoessigsäureäthylester sehe ich einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der von Pinner aufgestellten Constitution.

$$C_6H_5CH\begin{cases}NH\,CO\,NH_2\\COO\,C_2H_5\end{cases} = C_6H_5CH\begin{cases}NH\,CO\\CO\,NH\end{cases} + C_6H_5OH\,.$$

Einwirkung vor Benzoylchlorid auf das Chlorhydrat des Phenylamidoessigsäureäthylesters.

Phenylhippursäureäthylester.

$$C_6H_5CH\begin{cases}NH\,CO\,C_6H_5\\COO\,C_2H_5\end{cases}.$$

Zu dem salzsauren Phenylamidoessigsäureäthylester wurden langsam zwei Teile Kalihydrat und ein Teil Benzoylchlorid zugesetzt in der Weise, dafs die Flüssigkeit fortwährend schwach alkalisch reagierte.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH\begin{cases}NH_2\,HCl\\COO\,C_2H_5\end{cases} + Cl\,CO\,C_6H_5 + 2\,KOH = 2\,KCl + C_6H_5CH\begin{cases}NH\,CO\,C_6H_5\\COO\,C_2H_5\end{cases}.$$

Der Körper ist in Alkohol und Äther löslich.

Sein Schmelzpunkt ist 84° C.

Die Analyse ergab:

0,2528 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferte bei 758 mm Barometerstand und 26° C. 11,25 cbcm Stickstoff.

0,2480 gr Substanz lieferte 0,6540 gr Kohlensäure und 0,1370 gr Wasser, entsprechend 0,1783 gr Kohlenstoff und 0,0152 gr Wasserstoff.

0,1378 gr Substanz lieferte 0,3608 gr Kohlensäure und 0,0788 gr Wasser, entsprechend 0,0984 gr Kohlenstoff und 0,00876 gr Wasserstoff.

0,1264 gr Substanz lieferte bei 773,3 mm Barometerstand und 17° C. 5,5 cbcm Stickstoff.

Berechnet für:			Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{17} = 204	71,73		71,89		71,41	
H_{17} = 17	6,00		6,13		6,36	
N = 14	4,94			4,95		5,16
O_3 = 48	17,33					
283	100,00.					

Dieser Phenylhippursäureester wird durch verdünnte Säuren nicht verändert; er ist in concentrierter Schwefelsäure löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus.

Durch Einwirkung von Alkalien wird er verseift zu:

Phenylhippursäure.

$$C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup NH\,CO\,C_6H_5\\ \diagdown COOH\end{matrix}.$$

Die Säure rötet blaues Lakmuspapier. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in heifsem Wasser.

Schmelzpunkt: 174° C.

Die Analyse ergab:

0,1750 gr Substanz lieferte 0,4534 gr Kohlensäure und 0,0866 gr Wasser, entsprechend 0,1236 gr Kohlenstoff und 0,0096 gr Wasserstoff.

0,1371 gr Substanz lieferte bei 765 mm Barometerstand und 19° C. 6,8 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{15}	= 180	70,59	70,63	
H_{13}	= 13	5,1	5,48	
N	= 14	5,5		5,76
O_3	= 48	18,81		
	255	100,00.		

Die Phenylhippursäure liefert ein Silbersalz, welches in heifsem Wasser löslich ist; es krystallisiert beim Erkalten in kleinen weifsen Krystallen aus.

Einwirkung von Phenylamidoessigsäureäthylester auf Phenylsenföl.

Phenylthiouranilidoessigsäureäthylester.

$$C_6H_5CH\begin{cases}NH\,CS\,NH\,C_6H_5\\COO\,C_2H_5\end{cases}.$$

Zu der ätherischen Lösung von Phenylamidoessigsäureäthylester wurde Phenylsenföl in äquivalenter Menge tropfenweise unter Umrühren hinzugesetzt; es trat Reaktion ein unter Ausscheidung eines weifsen, krystallinischen Körpers. Sein Schmelzpunkt ist 162° C. Er ist löslich in heifsem, absolutem Alkohol, aus dem er beim Erkalten in Nadeln auskrystallisiert. In Wasser und Äther ist er unlöslich. Die Reaktion entspricht folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH\begin{cases}NH_2\\COO\,C_2H_5\end{cases} + CS:NC_6H_5$$
$$= C_6H_5CH\begin{cases}NH-CS-NH-C_6H_5\\COO\,C_2H_5\end{cases}.$$

0.2028 gr gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4844 gr Kohlensäure und 0,1064 gr Wasser, entsprechend 0,1321 gr Kohlenstoff und 0,0118 gr Wasserstoff.

0,2440 gr Substanz lieferte bei 758,2 mm Barometerstand und 26° C. 20 cbcm Stickstoff.

0,2233 gr lieferte nach der Methode von Carius 0,1707 gr Bariumsulfat, entsprechend 0,0234 gr Schwefel.

	Berechnet für:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{17}	= 204	64,97	65,13		
H_{18}	= 18	5,73	5,80		
N_2	= 28	8,92		9,14	
S_1	= 32	10,19			10,48
O_2	= 32	10,19			
	314	100,00.			

Der Phenylthiouranilideessigsäureäthylester wird durch Einwirkung von Säuren und Alkalien verseift. Es entsteht jedoch nicht die freie Säure, sondern unter Wasserabspaltung ein Sulfhydantoïn:

$$C_6H_5CH\begin{matrix}NH-CS-NHC_6H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix} - C_2H_5OH$$

$$= C_6H_5CH\begin{matrix}NH-C=S\\ CO\end{matrix}\!\!>\!N\,C_6H_5\,.$$

Die Substanz schmilzt bei 228° C. Sie ist leicht löslich in heifsem Alkohol, löslich in Äther, Benzol, wenig löslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

0,1362 gr Substanz lieferte 0,3376 gr Kohlensäure und

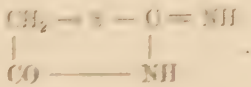
0,0600 gr Wasser, entsprechend 0,06267 gr Kohlenstoff und 0,00667 gr Wasserstoff.

0,1384 gr Substanz lieferte bei 744,5 mm Barometerstand und 11,5° C. 12,8 cbcm Stickstoff.

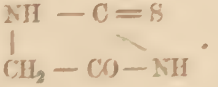
0,1544 gr Substanz lieferte nach Carius 0,1370 gr Bariumsulfat, entsprechend 0,0188 gr Schwefel.

Berechnet für:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{12} =	180	67,17	67,55		
H_{12} =	12	4,45	4,89		
N_2 =	28	10,45		10,83	
S_1 =	32	11,94			12,2
O =	16	5,99			
	268	100,00.			

Den Sulfhydantoinen kommt nach den Untersuchungen von Liebermann[1]) folgende Formel zu:



Als Beweis dient ihre Spaltung mittels alkoholischer Kalilauge in Sulfoglycolsäure, während nach der früher gebräuchlichen Formel



---

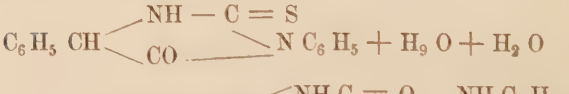
[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. 12. 1538. Siehe auch Andreasch, ibid. 12. 1360.

bei der Zersetzung Schwefelwasserstoff und Glycolsäure entstehen müfste.

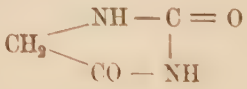
Zur Constitutions-Aufklärung vorliegenden Körpers, den ich nach Analogie der Pinner'schen Hydantoïne als α-Diphenylsulfhydantoïn bezeichnen will, habe ich denselben mit Kalilauge längere Zeit gekocht.

Auf Zusatz von verdünnter Säure entwickelt das entstandene Kaliumsalz Schwefelwasserstoff.

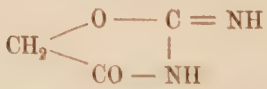
Behandelt man die alkalische Lösung mit Quecksilberoxyd, so scheiden sich beträchtliche Mengen Quecksilbersulfid aus. Der aus der Lösung mittels Säure ausgefällte Körper enthält keinen Schwefel mehr und zeigt den Schmelzpunkt 154°. Er ist identisch mit der später beschriebenen Phenyluranilidoessigsäure.



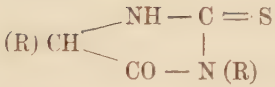
Darnach ist der vorliegende Körper isomer mit den Liebermann'schen Sulfhydantoïnen und steht zu ihnen in gleicher Beziehung, wie die α-Hydantoïne zu den β-Hydantoïnen:



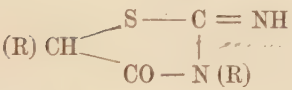
α-Hydantoïn.



β-Hydantoïn.



α-Sulfhydantoïn.



β-Sulfhydantoïn.

Einwirkung von Carbanil auf Phenylamidoessigsäureäthylester.

Phenyluranilidoessigsäureäthylester.

Carbanil wirkt auf den freien Ester sehr energisch.

Beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen in stark verdünnter ätherischer Lösung trat sofort Reaktion ein unter Ausscheidung eines schneeweifsen Körpers. Derselbe schmilzt bei 165° C.; er ist in heifsem Alkohol leicht löslich, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Die Analyse ergab:

0,2612 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferte 0,6532 gr Kohlensäure und 0,1498 gr Wasser, entsprechend 0,17815 gr Kohlenstoff und 0,01664 gr Wasserstoff.

0,1368 gr Substanz lieferte bei 761,6 mm Barometerstand und 22,5° C. 11,6 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{17}	= 204	68,46	68,2	
H_{18}	= 18	6,04	6,37	
N_2	= 28	9,40		9,66
O_3	= 48	16,10		
	298	100,00 .		

Dieser Ester wurde mittels verdünnter Kalilauge verseift. Beim Neutralisieren mit Säure schied ein weifser Körper aus. Derselbe ist:

Phenyluranilidoessigsäure.

$$C_6H_5CH\begin{cases}NH\,CO\,NH\,C_6H_5\\COO\,H\end{cases}.$$

Der Körper schmilzt bei 154°, ist löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Die Analyse ergab:

0,1146 gr Substanz lieferte 0,2790 gr Kohlensäure und 0,0570 gr Wasser, entsprechend 0,0761 gr Kohlenstoff und 0,00633 gr Wasserstoff.

0,1165 gr Substanz lieferte bei 22,5° C. und 755,2 mm Barometerstand 10,9 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{15}	= 180	66,67	66,40	
H_{14}	= 14	5,18	5,52	
N_2	= 28	10,37		10,6
O_3	= 48	17,78		
	270	100,00 .		

Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Phenylamidoessigsäureäthylester.

Äthylurethanophenylessigsäureäthylester.

$$C_6H_5CH\begin{cases}NH\,COO\,C_2H_5\\COO\,C_2H_5\end{cases}.$$

Bringt man 2 Molecüle Phenylamidoessigsäureäthylester mit 1 Molecül Chlorameisensäureäthylester in ätherischen Lösungen zusammen, so fällt salzsaurer Phenylamidoessigsäureäthylester aus. Aus der Lösung krystallisiert beim Verdunsten des Äthers das Urethan. Dasselbe wurde einmal aus Benzol und einmal durch Lösen in absolutem Alkohol und Schichten dieser Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser umkrystallisiert Hierbei wurde es in Centimeter langen Nadeln erhalten. Er schmilzt bei 54° C., ist in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin leicht löslich, unlöslich in Wasser

Die Analyse ergab:

0,1272 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt lieferte bei 757,3 mm Barometerstand und 22° C. 6,5 cbcm Stickstoff.

0,1972 gr Substanz lieferte bei 763,3 mm Barometerstand und 19° C. 10,0 cbcm Stickstoff

0,2080 gr Substanz lieferte 0,4752 gr Kohlensäure und 0,1312 gr Wasser, entsprechend 0,1296 gr Kohlenstoff und 0,01458 gr Wasserstoff.

0,2404 gr Substanz lieferte 0,5456 gr Kohlensäure und 0,1505 gr Wasser, entsprechend 0,1488 gr Kohlenstoff und 0,01672 gr Wasserstoff.

Berechnet für:			Gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C_{13} =	156	62,15			62,30	61,92
H_{17} =	17	6,77			7,0	6,96
N_1 =	14	5,58	5,80	5,88		
O_4 =	64	25,50				
	251	100,00 .				

Bei gemäfsigter Einwirkung von verdünnter Kalilauge wird zunächst die eine Äthylgruppe verseift. Beim Neutralisieren fällt:

Äthyluretanophenylessigsäure.

$$C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup NH\ COO\ C_2H_5\\ \diagdown COO\ H\end{matrix}.$$

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, wenig löslich in Ligroin, löslich in heifsem Wasser. Sie wurde aus einem Gemisch von Äther und Ligroin umkrystallisiert und bildet warzenförmige Krystalle, die bei 155° schmelzen.

Die Analyse ergab:

0,2806 gr Substanz lieferte mit Kupferoxyd verbrannt 0,6090 gr Kohlensäure und 0,1528 gr Wasser, entsprechend 0,1661 gr Kohlenstoff und 0,01687 gr Wasserstoff.

0,2500 gr lieferte bei 771 mm Barometerstand und 20° C. 14 cbcm Stickstoff.

Berechnet für:			Gefunden:	
			1.	2.
C_{11} =	132	59,19	59,19	
H_{13} =	13	5,83	6,01	
N_1 =	14	6,28		6,62
O_4 =	64	28,70		
	223	100,00 .		

Das Kalium und Bariumsalz dieser Säure sind in Wasser leicht löslich. Das Kupfersalz ist blaugrün, das Silbersalz, welches anfangs weifs aussieht, wird an der Luft bald schmutzig grau. Beide sind in Wasser wenig löslich.

Bei stärkerer Einwirkung von Kalilauge auf den Äthylurethanophenylessigsäureäthylester werden beide Alkoholgruppen abgespalten und es entsteht unter Austritt von Kohlensäure Phenylamidoessigsäure.

$$C_6H_5CH\begin{matrix}NH\,COO\,C_2H_5\\COO\,C_2H_5\end{matrix} + 2\,H_2O$$

$$= C_6H_5CH\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH + CO_2\,.$$

Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylamidoessigsäureäthylester.

Diese Einwirkung wurde auf zwei Arten versucht.

Salzsaurer Phenylamidoessigsäuremethylester, chemisch rein, wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, und hierzu die entsprechende Menge einer concentrierten Lösung von Natriumnitrit gebracht.

Es trat keine Reaktion ein. Das Gemenge wurde auf Eistemperatur abgekühlt, mit Äther überschichtet und nun tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, das sich abscheidende Öl sofort vom Äther aufgenommen; die ätherische Lösung wurde abgehoben und nun von Neuem Äther und Schwefelsäure zugesetzt, so lange noch Reaktion eintrat. Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt, einige Male mit Natronlauge, darauf mit destilliertem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium geschüttelt und nach Entfernung der Hauptmenge des Wassers noch drei Tage bei Wintertemperatur mit frischem Chlorcalcium stehen gelassen.

Beim Verdunsten des Äthers schied sich ein gelblich gefärbtes Öl ab, welches beim Stehenlassen im Vacuum zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Der Körper wurde aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 48° C.

Die Analyse ergab die Abwesenheit von Stickstoff.

0,1832 gr Substanz lieferte mit Kupferoxyd verbrannt 0,4356 gr Kohlensäure und 0,1043 gr Wasser, entsprechend 0,1188 gr Kohlenstoff und 0,0116 gr Wasserstoff.

Der Körper wurde als mit Mandelsäuremethylester identisch erkannt (Schmelzpunkt 47—48°).

	Berechnet für:		Gefunden:
C_9	= 108	65,06	64,85
H_{10}	= 10	6,02	6,33
O_3	= 48	28,92	
	166	100,00 .	

Ein analoger Versuch mit Phenylamidoessigsäureäthylesterchlorhydrat lieferte in analoger Weise den Äthylester der Mandelsäure.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 CH NH_2 HCl COO R + K NO_2$$
$$= C_6 H_5 CH (OH) COO R + K Cl + H_2 O + N_2 .$$

Ein zweiter Versuch wurde unter Vermeidung der Gegenwart des Wassers ausgeführt. Entsprechende Mengen salzsauren Phenylamidoessigsäureäthylesters und Silbernitrits wurden in reinem trocknen Äther suspendiert.

Nach mehrstündigem Schütteln begann eine Umsetzung nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 CH NH_2 HCl COO R + Ag NO_2 = Ag Cl + C_6 H_5 CH NH_2 HNO_2 COO R$$

und ging beim weiteren Schütteln die Reaktion zu Ende.

Das entstandene Nitrit krystallisiert, mit sehr viel Äther aufgenommen, beim Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen, weifsen Nadeln aus. Es ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, wenig in Äther. Schmelzpunkt: 59° C.

Die Analyse ergab:

0,1932 gr Substanz lieferte mit Kupferoxyd verbrannt 0,3768 gr Kohlensäure und 0,1128 gr Wasser, entsprechend 0,1028 gr Kohlenstoff und 0,0125 gr Wasserstoff.

0,1672 gr lieferte bei 755,7 mm Barometerstand und 22° C. 18 cbcm Stickstoff.

	Berechnet für:		Gefunden:	
			1.	2.
C_{10} =	120	53,10	53,21	
H_{14} =	14	6,19	6,47	
N_2 =	28	12,39		12,18
O_4 =	64	28,32		
	226	100,00		

Das Nitrit liefert mit Jodstärkelösung die Jodreaktion.

Bei Schmelzpunktstemperatur zersetzt es sich unter Abgabe von Stickstoff, ebenso beim Behandeln mit Säuren unter starkem Aufbrausen. Es ist mir nicht gelungen, aus dem Nitrit durch Wasserentziehung den Diazokörper darzustellen. Eine Lösung des Nitrits in absolutem Alkohol im Vacuum

über Schwefelsäure stehen gelassen, hatte sich teilweise zu einem gelblich gefärbten Öl umgesetzt, welches beim Übergiefsen mit starken Säuren noch starke Stickstoffentwicklung zeigte. Analysen mit diesem Rohprodukt vorgenommen, gaben im höchsten Falle 6,7 % Stickstoff, eine weitere Analyse mit einer zweiten Probe ergab nur 4,37 % Stickstoff.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung mit dem überdestillierten Öl vorgenommen ergab:

0,1692 gr Substanz lieferte mit Kupferoxyd verbrannt 0,4321 gr Kohlensäure und 0,0941 gr Wasser.

$$C = 69{,}65 \text{ v. H.} \quad H = 6{,}18\ \%.$$

Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit wurde im Wintersemester 1889/90 im ersten chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin begonnen und ebendort im Winter 1890/91 zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Tiemann für das mir im reichsten Mafse erwiesene Wohlwollen und die vielfache Anregung und Unterstützung meinen tiefsten Dank auszusprechen.

THESEN.

I.

Die Ferrocyanwasserstoffverbindungen lassen sich als Doppelcyanide auffassen.

II.

Das Polarlicht oder Nordlicht ist eine Erscheinung der atmosphärischen Electricität.

III.

Unter den Philosophen des Altertums steht Demokrit in seiner Auffassung über die Zusammensetzung der Materie unsern heutigen Anschauungen auf diesem Gebiete am nächsten.

VITA.

Natus sum Andreas Kossel Mecklenburgensis in oppido, quod Stavenhagen appellatur, die II mensis Septembri anni MDCCCLXVI. patre Gustavo et matre Theodora e gente Klingenberg, quos adhuc vivos mihi deus benignus servavit. Fidei adictus sum evangelicae.

Primis litterarum elementis domi imbutus puer decem annorum in gymnasium Rostock receptus sum.

Quod cum per novem annos frequentassem, testimonium maturitatis adeptus per semestria decem in universitatibus Tübingensi, Monacensi, Freiburgensi, Grypsiae, Berolinensi studiis me dedi philosophicis, chemicis, physicis, mathematicis, mineralogicis, botanicis.

Docuerunt me viri illustrissimi: de Baeyer, Bauer, Böhm, Braun, Diltey, Gabriell, Hildebrand, de Hofmann, Limpricht, Meyer, Oberbeck, Pringsheim, Rammelsberg, Schwanert, Schucke, Tiemann, Will.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis physicisque virorum praeclarissimorum de Hofmann, Limpricht, Oberbeck interfui. Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.